

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5201105号

(P5201105)

(45) 発行日 平成25年6月5日 (2013.6.5)

(24) 登録日 平成25年2月22日 (2013.2.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 67/03 (2006.01)

C O 8 L 67/03

C O 8 K 3/22 (2006.01)

C O 8 K 3/22

H O 1 B 3/42 (2006.01)

H O 1 B 3/42

E

H O 1 B 7/295 (2006.01)

H O 1 B 7/34

B

H O 1 B 7/29 (2006.01)

H O 1 B 7/34

A

請求項の数 9 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-182973 (P2009-182973)
 (22) 出願日 平成21年8月6日 (2009.8.6)
 (65) 公開番号 特開2010-121112 (P2010-121112A)
 (43) 公開日 平成22年6月3日 (2010.6.3)
 審査請求日 平成23年8月26日 (2011.8.26)
 (31) 優先権主張番号 特願2008-273132 (P2008-273132)
 (32) 優先日 平成20年10月23日 (2008.10.23)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000005120
 日立電線株式会社
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 (74) 代理人 100137855
 弁理士 沖川 寛
 (72) 発明者 藤本 憲一朗
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 阿部 富也
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内
 (72) 発明者 木村 一史
 東京都千代田区外神田四丁目14番1号
 日立電線株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物及びポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) ポリブチレンナフタレート樹脂100重量部に対して、(B) ポリエステルブロック共重合体50～150重量部、(C) 水酸化マグネシウム10～30重量部、(D) 加水分解抑制剤0.5～5重量部、(E) 無機多孔質充填剤0.5～5重量部から構成されることを特徴とするポリブチレンナフタレート系樹脂組成物。

【請求項2】

前記(B) ポリエステルブロック共重合体は、テレフタル酸がジカルボン酸成分当たり60モル%以上のポリブチレンテレフタレートを主たる成分とするハードセグメント(A) 20～70質量%と、ポリエステルを構成する酸成分が芳香族ジカルボン酸99～90モル%、炭素数6～12の直鎖脂肪族ジカルボン酸1～10モル%であり、ジオール成分が炭素数6～12の直鎖ジオールであるポリエステルからなるソフトセグメント(イ) 80～30質量%とのポリエステルブロック共重合体で、融点(T) が下記式(1)

$$T O - 5 > T > T O - 6 0 \quad \cdots (1)$$

(T O: ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点)

の範囲にあるポリエステルブロック共重合体である請求項1記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物。

【請求項3】

前記(D) 加水分解抑制剤が、カルボジイミド骨格を有する添加剤である請求項1又は2に記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物。

【請求項 4】

前記 (E) 無機多孔質充填剤が、焼成クレーからなる請求項 1～3 のいずれかに記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物。

【請求項 5】

(A) ポリブチレンナフタレート樹脂 100 重量部に対して、(B) ポリエステルブロック共重合体 50～150 重量部、(C) 水酸化マグネシウム 10～30 重量部、(D) 加水分解抑制剤 0.5～5 重量部、(E) 無機多孔質充填剤 0.5～5 重量部から構成されるポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を絶縁材として用いたことを特徴とするポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線。

【請求項 6】

前記 (B) ポリエステルブロック共重合体は、テレフタル酸がジカルボン酸成分当たり 60 モル%以上のポリブチレンテレフタレートを主たる成分とするハードセグメント (ア) 20～70 質量%と、ポリエステルを構成する酸成分が芳香族ジカルボン酸 99～90 モル%、炭素数 6～12 の直鎖脂肪族ジカルボン酸 1～10 モル%であり、ジオール成分が炭素数 6～12 の直鎖ジオールであるポリエステルからなるソフトセグメント (イ) 80～30 質量%とのポリエステルブロック共重合体で、融点 (T) が下記式 (1)

$$T O - 5 > T > T O - 6 0 \quad \cdots (1)$$

(T O : ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点) の範囲にあるポリエステルブロック共重合体である請求項 5 記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線。

【請求項 7】

前記 (D) 加水分解抑制剤が、カルボジイミド骨格を有する添加剤である請求項 5 又は 6 に記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線。

【請求項 8】

前記 (E) 無機多孔質充填剤が、焼成クレーからなる請求項 5～7 のいずれかに記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線。

【請求項 9】

前記ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物からなる絶縁材の厚みが 0.1～0.5 mm である請求項 5～8 のいずれかに記載のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、絶縁材として用いられるポリブチレンナフタレート系樹脂組成物に係り、特に、耐熱性、低発煙性、難燃性、摩耗性、耐加水分解性に優れたポリブチレンナフタレート系樹脂組成物及びポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた単層電線及び多層電線に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、電気絶縁材料としては、通常ポリ塩化ビニル樹脂 (PVC) からなる絶縁材料を使用してきた。この PVC 製の絶縁材料は高い実用特性を有し、かつ安価であるという面で優れているが、発煙により有害なガスが発生することから、近年 PVC 以外の材料が要望されるようになってきた。

【0003】

また自動車や電車などの輸送分野において、省エネに対する車体の軽量化及び配線の省スペース化に伴い、電線の軽量・薄肉化が求められている。

【0004】

このような電線の軽量・薄肉化に対して、従来の PVC 材料を適用した場合は、難燃性や耐摩耗特性の要求特性が達成できない等の問題があった。更に近年では、多発する高層ビル火災や地下鉄や地下街などに張り巡らされたケーブルの火災の大きな社会的混乱を防

10

20

30

40

50

止するために、難燃性ととも燃焼時に煙の発生を抑制することが望まれている。この点においてもPVC材料では要求を満足できない。

【0005】

一方、エンジニアリングプラスチックポリマーであるポリエステル樹脂、中でもポリブチレンテレフタレート(PBT)は、結晶性のポリマーであり、耐熱性、機械的強度、ガスバリア性、耐薬品性、耐摩耗性、低溶出性、成形性に優れる等の特徴を生かし、自動車用燃料チューブや液晶硝子研磨装置部材、半導体関連部材などで使用されている(例えば、特許文献1~3参照)。

【0006】

これらのエンジニアリングプラスチックは、上記特徴を有していることから、電線の軽量・薄肉化が達成できる見通しがある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開2005-281465号公報

【特許文献2】特開2006-152122号公報

【特許文献3】特開2007-45952号公報

【特許文献4】特開2006-111655号公報

【特許文献5】特開2006-111873号公報

【特許文献6】特開2005-213441号公報

【特許文献7】特開2004-193117号公報

【特許文献8】特開2002-358837号公報

【特許文献9】特開2001-316533号公報

【特許文献10】特開平11-1581号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、ポリエステル樹脂は、結晶性ポリマーであり、製造工程や特定の環境下では結晶化度に変化が生じたり、またポリエステル樹脂のみでは燃焼時の煙の発生を抑制することが困難であるという問題があった。特に熱処理により結晶化が進行してしまい、電線の絶縁材として重要な特性である引張伸び特性の低下が懸念される。

【0009】

特許文献4、5では、機械的強度、高速成形性および生産性を向上させるために熱処理や結晶化促進剤添加により結晶化度を向上させることが報告されている。しかしながら、結晶化を促進させると伸び特性の低下が考えられる。

【0010】

また特許文献6では、ポリエステル樹脂の原料として屈曲性モノマーを導入することで結晶化の進行を抑制することができると述べられているが、伸び特性に関しては何ら記述されていない。更に特許文献7では、ポリエステル樹脂にポリエステル系樹脂と反応性を有する官能基を含む樹脂を添加させることで、クレージングの発生を抑制し絶縁破壊電圧の低下の抑制と高温絶縁特性に優れることを見出しているが、熱処理による電線絶縁材の伸び特性について何ら言及されていない。

【0011】

さらにフラットケーブル及び被覆用ポリエステル樹脂組成物として、熱可塑性芳香族ポリエステルと特定のポリエステルブロック共重合体と、グリシジル化合物で変性されたオレフィン-アクリル酸エステル共重合体、及び任意成分としてリン系難燃剤を含む組成物が提案されている(特許文献8)。しかしながらリン系の難燃剤を使用したものであり、ノンハロゲンではあるが、さらに市場で要望される非リン系難燃化への動きには適さない。

【0012】

10

20

30

40

50

また発煙性に関しては、特許文献 9、10 において水酸化マグネシウムを添加することにより難燃性向上及び低発煙性を達成することが報告されているが、何れもベースポリマにポリオレフィン系樹脂を適用しているため、電線絶縁体の薄肉化が困難と考えられる。

【0013】

そこで本発明の目的は、耐熱性、難燃性、耐加水分解性、耐摩耗性を兼ね備えると共に低発煙化が達成できるハロゲン化合物を含有しないポリブチレンナフタレート系樹脂組成物及びポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を用いた電線を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0015】

上記目的を達成するために本発明は、(A) ポリブチレンナフタレート樹脂 100 重量部に対して、(B) ポリエステルブロック共重合体 50～150 重量部、(C) 水酸化マグネシウム 10～30 重量部、(D) 加水分解抑制剤 0.5～5 重量部、(E) 無機多孔質充填剤 0.5～5 重量部から構成される。

10

【0017】

前記 (B) ポリエステルブロック共重合体は、テレフタル酸がジカルボン酸成分当たり 60 モル%以上のポリブチレンテレフタレートの主たる成分とするハードセグメント (ア) 20～70 質量%と、ポリエステルを構成する酸成分が芳香族ジカルボン酸 99～90 モル%、炭素数 6～12 の直鎖脂肪族ジカルボン酸 1～10 モル%であり、ジオール成分が炭素数 6～12 の直鎖ジオールであるポリエステルからなるソフトセグメント (イ) 80～30 質量%とのポリエステルブロック共重合体で、融点 (T) が下記式 (1)

20

$$T O - 5 > T > T O - 6 0 \quad \cdots (1)$$

(TO: ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点)
の範囲にあるポリエステルブロック共重合体であることが好ましい。

【0018】

前記 (D) 加水分解抑制剤が、カルボジイミド骨格を有する添加剤であることが好ましい。

【0019】

前記 (E) 無機多孔質充填剤が、焼成クレーからなることが好ましい。

【0021】

また、本発明は、(A) ポリブチレンナフタレート樹脂 100 重量部に対して、(B) ポリエステルブロック共重合体 50～150 重量部、(C) 水酸化マグネシウム 10～30 重量部、(D) 加水分解抑制剤 0.5～5 重量部、(E) 無機多孔質充填剤 0.5～5 重量部から構成されるポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を絶縁材として用いる。

30

【0023】

前記 (B) ポリエステルブロック共重合体は、テレフタル酸がジカルボン酸成分当たり 60 モル%以上のポリブチレンテレフタレートの主たる成分とするハードセグメント (ア) 20～70 質量%と、ポリエステルを構成する酸成分が芳香族ジカルボン酸 99～90 モル%、炭素数 6～12 の直鎖脂肪族ジカルボン酸 1～10 モル%であり、ジオール成分が炭素数 6～12 の直鎖ジオールであるポリエステルからなるソフトセグメント (イ) 80～30 質量%とのポリエステルブロック共重合体で、融点 (T) が下記式 (1)

40

$$T O - 5 > T > T O - 6 0 \quad \cdots (1)$$

(TO: ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点)
の範囲にあるポリエステルブロック共重合体であることが好ましい。

【0024】

前記 (D) 加水分解抑制剤が、カルボジイミド骨格を有する添加剤であることが好ましい。

【0025】

前記 (E) 無機多孔質充填剤が、焼成クレーからなることが好ましい。

【0026】

前記ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物からなる絶縁材の厚みが 0.1～0.5 m

50

mであることが好ましい。

【発明の効果】

【0030】

本発明のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を、電線の絶縁材として用いることで、この絶縁材を被覆した電線は、耐熱性、低発煙性、耐摩耗性、難燃性、耐加水分解性の点で非常に優れており、自動車や電車などの車両用電線に好適である。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】本発明において、電線のIEC燃焼試験方法を説明する図である。

【図2】本発明において、電線の摩耗試験機を示す図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、本発明の好適な一実施の形態を詳述する。

【0033】

本発明のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物は、(A)ポリブチレンナフタレート樹脂と、(B)ポリエステルブロック共重合体及び(C)水酸化マグネシウムから構成されるものである。

【0034】

前記(A)ポリブチレンナフタレート樹脂100重量部に対して、(B)ポリエステルブロック共重合体50～150重量部、(C)水酸化マグネシウム10～30重量部、(D)加水分解抑制剤0.5～5重量部、(E)無機多孔質充填剤0.5～5重量部から構成される。

20

【0035】

ここで各成分(A)～(E)を説明する。

【0036】

(A)ポリブチレンナフタレート樹脂(PBN)

本発明におけるPBNとは、ナフタレンジカルボン酸、好ましくはナフタレン-2,6-ジカルボン酸を主たる酸成分とし、1,4-ブタンジオールを主たるグリコール成分とするポリエステル、即ち、繰返し単位の全部または大部分(通常90モル%以上、好ましくは95モル%以上)がブチレンナフタレンジカルボキシレートであるポリエステルである。

30

【0037】

また、このポリエステルには物性を損なわない範囲で、次の成分の共重合が可能である。例えば、酸成分としては、ナフタレンジカルボン酸以外の芳香族ジカルボン酸、例えばフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルフィドジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、例えばコハク酸、アジピン酸、セバシン酸、脂環族ジカルボン酸、例えばシクロヘキサンジカルボン酸、テトラレンジカルボン酸、デカレンジカルボン酸等が例示される。

40

【0038】

グリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサンジメタノール、キシリレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ビスフェノールA、カテコール、レゾルシンノール、ヒドロキノン、ジヒドロキシジフェニル、ジヒドロキシジフェニルエーテル、ジヒドロキシジフェニルメタン、ジヒドロキシジフェニルケトン、ジヒドロキシジフェニルスルフィド、ジヒドロキシジフェニルスルホン等が例示される。

【0039】

オキシカルボン酸成分としては、オキシ安息香酸、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシ

50

ジフェニルカルボン酸、 ω -ヒドロキシカプロン酸等が例示される。

【0040】

なお、ポリエステルが実質的に成形性能を失わない範囲で3官能基以上の化合物、例えばグリセリン、トリメチルプロパン、ペンタエリスリトール、トリメリット酸、ピロメリット酸等を共重合してよい。

【0041】

このようなポリエステルは、ナフタレンジカルボン酸および／またはその機能的誘導体とブチレングリコールおよび／またはその機能的誘導体とを、従来公知の芳香族ポリエステル製造法を用いて重縮合させて得られる。

【0042】

また本発明において用いるPBNの末端カルボキシル基濃度には特に制限はないが、少ない方が望ましい。

【0043】

(B) ポリエステルブロック共重合体

本発明に用いるポリエステルブロック共重合体(B)は、そのハードセグメント(A)は60モル%以上がポリブチレンテレフタレートの主たる構成成分とするが、他にテレフタル酸以外のベンゼン又はナフタレン環を含む芳香族ジカルボン酸、炭素数4~12の脂肪族ジカルボン酸、テトラメチレングリコール以外の炭素数2~12の脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノールなどの脂環族ジオール等のジオールが共重合されていてもよく、この共重合割合は、全ジカルボン酸当たり30モル%未満好ましくは10モル%未満である。この共重合割合は、少ないほど融点も高く好ましいが、柔軟性を増すために共重合することも行われる。しかし共重合割合が多くなるとポリエステルブロック共重合体(B)とポリブチレンナフタレート樹脂(A)との相溶性が低下し本発明の課題である耐摩耗性が損なわれる恐れがある。

【0044】

一方、ソフトセグメント(イ)としては、芳香族ジカルボン酸99~90モル%、炭素数6~12の直鎖脂肪族ジカルボン酸1~10モル%であり、ジオール成分が炭素数6~12の直鎖ジオールであるポリエステルである。

【0045】

芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸およびイソフタル酸が挙げられる。

【0046】

炭素数6~12の直鎖脂肪族ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸などが挙げられる。直鎖脂肪族ジカルボン酸の量としては、ソフトセグメント(イ)を構成するポリエステルの全酸成分あたり1~10モル%さらに好ましくは2~5モル%である。10モル%以上ではポリブチレンナフタレート樹脂(A)との相溶性及び耐摩耗性が低下してしまう。一方1モル%以下では、ソフトセグメント(イ)の柔軟性が損なわれる為、結果として該ポリエステル樹脂組成物の軟質性が損なわれる。

【0047】

ジオール成分としては、炭素数6~12の直鎖ジオールである。

【0048】

ソフトセグメント(イ)を構成するポリエステルは、非晶性もしくは低結晶性である必要が有る。その事から好ましくは、ソフトセグメント(イ)を構成する全酸成分の20モル%以上はイソフタル酸を用いる必要がある。またソフトセグメント(イ)もハードセグメント(A)と同様に若干の他の成分を共重合することも可能である。しかし、ポリブチレンナフタレート樹脂(A)との相溶性が低下し本発明の課題である耐摩耗性を損なう為、共重合成分量は10モル%以下、好ましくは5モル%以下である。

【0049】

本発明のポリエステルブロック共重合体に於いて、ハードセグメント(A)とソフトセグメント(イ)の混合割合は、ハードセグメント(A)20~70質量%、ソフトセグメント(イ)80~30質量%がよい。またその量比は、20~50対80~50好ましく

10

20

30

40

50

は25～40対75～60である。これらの量比は、得られるポリエステルブロック共重合体が、ハードセグメント（ア）がこれより多い場合、硬くなって使用しにくいなどの問題が出るので好ましくなく、ソフトセグメント（イ）が多い場合は、結晶性が少なくなり、取り扱いが困難になるためである。

【0050】

また、かかるポリエステルブロック共重合体のソフトセグメント、ハードセグメントのセグメント長は、分子量として表現して、およそ500～7000、好ましくは、800～5000であるが、これは特に限定されるものではない。このセグメント長は直接測定するのは困難であるが、例えば、ソフト、ハードそれぞれを構成するポリエステルの組成と、ハードセグメントを構成する成分からなるポリエステルの融点及び得られたポリエステルブロック共重合体の融点とから、フローリーの式を用いて推定することが出来る。

10

【0051】

この様な点より、本発明のポリエステルブロック共重合体の融点は重要な項目であり、融点（T）は、下記式（1）

$$TO-5 > T > TO-60 \quad \cdots (1)$$

（TO：ハードセグメントを構成する成分からなるポリマーの融点）

の範囲にあるのがよい。

【0052】

すなわち、融点（T）は、TO-5からTO-60の間、好ましくは、TO-10からTO-50の間、更に好ましくはTO-15からTO-40であるようにするのがよい。又、この融点は、ランダム共重合体の融点（T'）より10℃、好ましくは20℃以上高いことがよく、ランダム共重合体の融点が定められないときは150℃以上、好ましくは160℃以上の融点にするのがよい。

20

【0053】

本発明のポリマーがブロック共重合体ではなくランダム共重合体の場合、このポリマーは一般的に非晶性であり、且つガラス転移温度も低いので、水飴状であり、成形性が著しく低下したり、表面がべたべたするなど現実問題として使用できる物ではない。

【0054】

かかるポリエステルブロック共重合体の製造法は、ソフトセグメント及びハードセグメントを構成するポリマーをそれぞれ製造し、溶融混合して融点がハードセグメントを構成するポリエステルよりも低くなるようにする方法があげられる。この融点は、混合温度と時間によって変化するので、目的の融点を示す状態になった時点で、リンオキシ酸等の触媒失活剤を添加して触媒を失活させたものが好ましい。

30

【0055】

本発明のポリエステルブロック共重合体は、35℃オルトクロルフエノール中で測定した固有粘度が0.6以上、好ましくは0.8～1.5のものが適用できる。これより固有粘度が低い場合は、強度が低くなるため好ましくないからである。

【0056】

本発明のポリエステルブロック共重合体の添加量は、ポリブチレンナフタレート樹脂100重量部に対して50～150重量部である。添加量が50重量部未満では耐熱性に劣り、150重量部を超えると耐摩耗性が低下してしまう。

40

【0057】

（C）水酸化マグネシウム

本発明において使用される水酸化マグネシウムは、特に限定されるものではない。

【0058】

添加量は、ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物に対して、10～30重量部で、より好ましくは15～20重量部である。添加量が10重量部より少ない場合、本発明の低発煙性を十分に発揮できず、添加量が30重量部よりも多い場合では、電線に加工した際に可とう性や耐摩耗性が低下する。

【0059】

50

(D) 加水分解抑制剤

本発明において使用される加水分解抑制剤は、カルボジイミド骨格を有する化合物で特に限定されるものではない。

【0060】

添加量は、ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物に対して、0.5～5重量部で、より好ましくは1～3重量部である。0.5重量部よりも少ない場合、本発明の耐久性を十分に発揮できず、添加量が5重量部よりも多い場合は電線に加工した際に可とう性がなくなり、また電線表面へ移行してしまい外観不良の原因にもつながる。

【0061】

(E) 無機多孔質充填剤（焼成クレー）

本発明において使用される無機多孔質充填剤としては、焼成クレーが好ましく、その比表面積は $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0062】

添加量は、ポリブチレンナフタレート系樹脂組成物に対して好ましくは0.5～5重量部で、より好ましくは1～3重量部である。含有量が少なすぎるとイオンを十分にトラップできず、絶縁抵抗が小さくなってしまう。一方、多すぎると分散性や引張特性が低下し好ましくない。

【0063】

また無機多孔質充填剤は、焼成クレーのみならず、ゼオライト、メサライト、アンスラサイト、パーライト発泡体、活性炭であっても良い。

【0064】

(F) その他

ポリブチレンナフタレート樹脂に上記各種成分を配合する方法としては、被覆製造の直前までの任意の段階で周知の手段によって行うことができる。最も簡便な方法としては、ポリブチレンナフタレート樹脂とポリエステルポリエステルエラストマー、加水分解抑制剤、焼成クレーなどを溶融混合押出にてペレットにする方法が採用される。

【0065】

また本発明の樹脂組成物に顔料、染料、充填剤、核剤、離型剤、酸化防止剤、安定剤、帯電防止剤、滑剤、その他の周知の添加剤を配合し、混練することもできる。

【0066】

本発明のポリブチレンナフタレート系樹脂組成物においては、ポリブチレンナフタレート樹脂以外の熱可塑性樹脂を、本発明の効果を損なわない範囲において配合することができる。その一例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート等のポリエステル樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂などが挙げられる。

【0067】

本発明の多層構造を有する電線に用いられるポリエステル樹脂組成物(ii)は、ポリエステル樹脂、加水分解抑制剤及び焼成クレーから構成されるものである。

【0068】

より好ましくは、前記ポリエステル樹脂がポリブチレンナフタレート樹脂であり、前記ポリエステル樹脂組成物(ii)は、前記ポリブチレンナフタレート樹脂100重量部に対して、加水分解抑制剤0.5～3重量部、焼成クレー0.5～3重量部から構成される。

【0069】

加水分解抑制剤は、加水分解を抑制するために添加される。その添加量は、0.5～3重量部であり、0.5重量部未満では加水分解抑制効果が得られず、3重量部を超えると徐々に成形性が悪くなるとともに材料コストが高くなってしまう。

【0070】

焼成クレーは、絶縁抵抗（電気特性）を改善するために添加される。その添加量は、0.5～3重量部であり、0.5重量部未満では電気特性改善効果が少なくなり、3重量部を超えると初期伸びが低下してしまう。

【0071】

上記ポリエステル樹脂組成物(ii)に使用されるポリブチレンナフタレート樹脂、加水分解抑制剤、焼成クレーは、それぞれ、上記した(A)ポリブチレンナフタレート樹脂、(D)加水分解抑制剤、(E)焼成クレーと同様のものを使用することができる。

【0072】

本発明の多層構造の電線にあっては、それぞれの層に耐熱性と耐摩耗性を付与させることにより、単層構造の電線において耐熱性と耐摩耗性の両立を図るよりも、優れた耐摩耗性を付与することができる。

【実施例】

【0073】

本発明を以下の実施例および比較例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例にのみ制限されるものではない。

【0074】

本発明で検討したポリブチレンナフタレートアロイ組成と、その配合組成で評価を行った実施例1～5および比較例1～10を表1に示す。

【0075】

【表 1】

(配合：重量部)

	実 施 例					比 較 例									
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
PBN	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
ポリエスチレン/PP共重合体	67	67	100	100	150	—	—	25	25	25	30	160	100	100	233
水酸化マグネシウム	15	15	20	20	15	—	10	—	—	—	15	15	—	40	—
耐加水分解抑制剤	3	3	3	1	3	—	—	—	10	—	1	1	1	—	—
焼成クレー	1	2	2	2	2	—	—	—	—	2	1	1	2	—	—
耐加水分解試験	○	○	○	○	○	×	×	×	電線外観不良	×	○	○	○	電線外観不良	
難燃性	○	○	○	○	○	×	×	×	電線外観不良	×	○	○	○		
熱処理後の伸び (%)	○	○	○	○	○	×	×	×	電線外観不良	×	×	○	○		
絶縁抵抗 (MΩ・km)	○	○	○	○	○	×	×	×	電線外観不良	○	○	○	○		
摩耗特性	○	○	○	○	○	○	○	○	電線外観不良	×	○	×	○		
発煙濃度	○	○	○	○	○	×	○	×	電線外観不良	×	○	○	×	×	×
可否	○	○	○	○	○	×	×	×	電線外観不良	×	×	×	×	×	×

PBN；帝人化成株式会社製、TQB-OT
 ポリエステルブロック共重合体：帝人化成株式会社製 スーパーランTRB-EL2 (融点210℃)
 水酸化マグネシウム：神島化学工業株式会社製 マグシースEP1-A
 耐加水分解抑制剤：日清紡績株式会社製、カルボジライトHMTV-8CA
 焼成クレー：エンゲルハード社製、SP-33
 ○：合格 ×：不合格 絶縁体被覆厚み：0.3mm

また、本発明で検討したポリブチレンナフタレートアロイ組成を表 2 (比較例 1 1) に、その配合組成で評価を行った結果を表 3 に示す。

【0077】

【表 2】

	配合組成 (重量部)				
	PBN	ポリエステルブロック共重合体	水酸化マグネシウム	加水分解抑制剤	焼成クレー
比較例 1 1	100	43	15	1	1

・ PBN : 帝人化成株式会社製 TQB-0T

・ ポリエステルブロック共重合体 : 帝人化成株式会社製 ヌーベラン TRB-EL 2

・ 水酸化マグネシウム : 神島化学工業株式会社製 マグシーズ EP1-A

・ 加水分解抑制剤 : 日清紡績株式会社 カルボジライト HMV-8CA

・ 焼成クレー : エンゲルハード社製 SP-33

【0079】

【表 3】

	摩耗特性	耐加水分解性	難燃性	熱処理後の伸び残率 (%)	発煙濃度	合否
比較例 1 1	○	○	○	×	○	不合格

【0080】

表 1 における配合組成での電線製造は次のように行った。

【0081】

[電線製造]

得られたポリブチレンナフタレート系樹脂組成物を 130℃、8 時間熱風恒温槽で乾燥し、直径 1.4 mm の錫めっき軟銅線の周囲に 0.3 mm の被覆厚で押出成形した。押出成形には、直径がそれぞれ 4.2 mm、2.0 mm のダイス、ニップルを使用し、押出温度はシリンダ部を 240℃～260℃、ヘッド部を 260℃とした。引取速度は 5 m/分とした。

【0082】

表 2 における配合組成での電線製造は次のように行った。

【0083】

[電線製造]

得られたポリブチレンナフタレート樹脂組成物 (A) を 130℃、8 時間熱風恒温槽で乾燥し、直径 1.4 mm の錫めっき軟銅線にポリブチレンナフタレート樹脂組成物 (A) を 0.25 mm の被覆厚みで押出成形した。押出成形には、直径がそれぞれ 4.2 mm、2.0 mm のダイス、ニップルを使用し、押出温度はシリンダ部を 240℃～260℃、ヘッド部を 260℃とした。引取速度は 6 m/分とした。

【0084】

表 1 における評価は以下のように行った。

【0085】

〔耐加水分解性試験〕

作製した電線の芯線を抜いた試料を、 $85^{\circ}\text{C}/85\% \text{RH}$ の恒温恒湿槽で30日間放置した。その後引張試験を実施し、引張伸度が200%以上のものを○（合格）とし、実用レベルであるが引張伸びが100%以上200%未満のものを△、引張伸びが100%未満を×（不合格）とした。

【0086】

〔難燃性〕

電線の難燃性は燃焼試験で行った。作製した電線をIEC燃焼試験方法（IEC60332-1）に準拠して試験した。図1に示すように電線10を上部支持部15と下部支持部16で垂直に保持し、バーナ17の炎を電線10に対して、上部支持部15から475 ± 5 mmの位置で、かつ45°の角度で炎を規定の燃焼時間当てた後、バーナ17を取り除き炎を消して炭化部10cを調べた。

10

【0087】

上部支持部から炭化部10cまでの距離が、電線上部（α）で50 mm以上かつ電線下部（β）で540 mm以下のものを合格（○）、上記範囲以外のものを不合格（×）とした。

【0088】

〔熱処理後の伸び〕

熱処理後の伸びは、熱老化試験を行った後、引張試験を行って熱老化特性を測定した。

【0089】

20

熱老化試験；

作製した電線の芯線を抜いた試料を、恒温槽中にて条件 $150^{\circ}\text{C}/96 \text{ h}$ で熱処理し、室温で12時間程度放置した後、引張試験を実施した。熱処理は、JISC3005に従うものとする。

【0090】

熱老化特性；

上記熱老化試験で作製した試料を、引張速度 $200 \text{ mm}/\text{min}$ にて測定した。引張試験はJISC3005に従うものとする。引張伸度が200%以上のものを○（合格）とし、引張伸度が200%未満を×（不合格）とした。

【0091】

30

〔絶縁抵抗測定〕

作製した電線を 90°C の水中に浸し、絶縁体の温度が一定になった後、JISC3005に従って絶縁抵抗測定を実施した。絶縁抵抗が $1.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{km}$ 以上を合格（○）とし、 $1.0 \text{ M}\Omega \cdot \text{km}$ 未満を不合格（×）とした。

【0092】

〔摩耗試験〕

作製した電線を常温の雰囲気において、図2に示す摩耗試験機20で荷重2ポンド（907 g）を加えながら、その先端20aを電線10の絶縁体12に接触させて、往復動作を行い、また電線10の導体11と先端20a間に電源22を印加しておき、先端20aが導体11と接触して短絡するまでの往復動の回数を測定する。

40

【0093】

往復回数が100回以上を合格（○）とし、100回未満を不合格（×）とした。

【0094】

〔発煙濃度試験〕

IEC60695-6-30に従い、煙による光の不透過度を測定した。フレーミング法により測定した。試験片の厚みは0.5 mmとした。

【0095】

発煙濃度が100未満を合格（○）とし、100以上を不合格（×）とした。

【0096】

表3における評価は以下のように行った。

50

【0097】

〔熱老化試験〕

作製した電線の芯線を抜いた試料を、恒温槽中にて条件150℃/96hで熱処理し、室温で12時間程度放置した後、引張試験を実施した。熱処理は、JIS C 3005に従うものとする。

【0098】

〔耐加水分解性試験〕

作製した電線の芯線を抜いた試料を、85℃/85%RHの恒温恒湿槽で30日間放置した。その後引張試験を実施し、伸び残率が70%以上のものを○（合格）とし、伸び残率が70%未満を×（不合格）とした。

10

【0099】

〔熱処理後の伸び残率（%）〕

熱処理後の伸びは、熱老化試験を行った後、引張試験を行って熱老化特性を測定した。

【0100】

熱老化試験；

作製した電線の芯線を抜いた試料を、恒温槽中にて条件150℃/96hで熱処理し、室温で12時間程度放置した後、引張試験を実施した。熱処理は、JIS C 3005に従うものとする。

【0101】

熱老化特性；

上記熱老化試験で作製した試料を、引張速度200mm/minにて測定した。引張試験はJIS C 3005に従うものとする。伸び残率（（初期伸び/熱老化後の伸び）×100）が70%以上のものを○（合格）とし、伸び残率が70%未満を×（不合格）とした。

20

【0102】

〔難燃性〕

電線の難燃性は燃焼試験で行った。作製した電線をIEC燃焼試験方法（IEC60332-1）に準拠して試験した。図1に示すように電線10を上部支持部15と下部支持部16で垂直に保持し、バーナ17の炎を電線10に対して、上部支持部15から475±5mmの位置で、かつ45°の角度で炎を規定の燃焼時間当たった後、バーナ17を取り除き炎を消して炭化部10cを調べた。上部支持部下部から炭化までの距離が、電線上部（α）で50mm以上かつ電線下部（β）で540mm以下のものを合格（○）、上記範囲以外のものを不合格（×）とした。（図1参照）

30

【0103】

〔摩耗試験〕

作製した電線を常温の雰囲気において図2に示す摩耗試験機で荷重2ポンド（907g）を加えながら、その先端20aを電線10の絶縁体12に接触させて、往復動作を行い、また電線10の導体11と先端20a間に電源22を印加しておき、先端20aが導体11と接触して短絡するまでの回数を測定する。往復回数が150回以上を合格とし、150回未満を不合格とした。

40

【0104】

〔発煙濃度測定〕

IEC 60695-6-30に従い、煙による光の不透過度を測定した。フレーミング法により測定し、試験片の厚みは0.5mmとした。発煙濃度が100未満を合格（○）とし、100以上を不合格（×）とした。

【0105】

表1より、比較例1では、（A）ポリブチレンナフタレート樹脂のみであるため、摩耗性は良好であるが、その他の特性は目標値を満足できない。

【0106】

また比較例2では（A）ポリブチレンナフタレート樹脂及び（C）水酸化マグネシウム

50

が本発明の範囲で添加されているために、摩耗性と発煙性に関しては目標値を満足するが、その他の特性は未達成である。

【0107】

さらに比較例3では、(A)ポリブチレンナフタレート樹脂及び(B)ポリエステルブロック共重合体が添加されているが、(B)ポリエステルブロック共重合体の添加量が本発明の範囲外であるために、摩耗性のみ目標値を満足するが、その他の特性は目標値を満足することができない。

【0108】

比較例4及び比較例9では、それぞれ(D)加水分解抑制剤と(C)水酸化マグネシウムの添加量が本発明の範囲よりも多く含有しているために電線表面に凹凸ができ評価に耐えうるサンプルの作製ができなかった。

10

【0109】

また比較例5では、(A)ポリブチレンナフタレート樹脂、(B)ポリエステルブロック共重合体及び(E)焼成クレーが添加されており、摩耗性と絶縁抵抗に関しては目標値を満足させることができるが、(B)ポリエステルブロック共重合体の添加量が少ないこと及び(C)水酸化マグネシウムと(D)加水分解抑制剤が添加されていないので全ての特性を満足できない。

【0110】

比較例6では、(B)ポリエステルブロック共重合体の添加量が少ないために、熱処理後の伸び特性が十分に発現しない。

20

【0111】

また比較例7では、(B)ポリエステルブロック共重合体の添加量が本発明の範囲よりも多いために耐摩耗性が十分ではない。

【0112】

比較例8は(A)ポリブチレンナフタレート樹脂、(B)ポリエステルブロック共重合体、(D)加水分解抑制剤及び(E)焼成クレーは本発明の範囲で添加されているために、熱処理後の伸び、難燃性、摩耗性、耐加水分解性、絶縁抵抗に関しては目標値を満足させるが、(C)水酸化マグネシウムが添加されていないので発煙性に関して目標値を達成できない。

【0113】

30

更に比較例10では、(A)ポリブチレンナフタレート樹脂及び(B)ポリエステルブロック共重合体が添加されているが、(B)ポリエステルブロック共重合体量が多いため、熱処理後の伸び及び難燃性については合格であったが、摩耗性が目標値に満たない。さらに(C)水酸化マグネシウム、(D)加水分解抑制剤及び(E)焼成クレーが添加されていないために、発煙性、耐加水分解性及び絶縁抵抗が不合格であった。

【0114】

一方、実施例1～5は本発明の範囲内であるため、全ての特性において合格という結果であった。

【0115】

比較例11では、可とう性成分である(B)ポリエステル共重合体が請求項1および5に記載の発明の範囲よりも少ないために熱処理後の伸び残率がより高い目標値(70%以上)を満足できない。

40

【0119】

なお、本実施例では、中心導体の上に絶縁層を被覆する絶縁電線の構造で説明したが、この構造に限らず、本発明の樹脂組成物をこれら絶縁電線を寄せ集めたケーブル群をシース(ジャケット)により被覆する、いわゆるケーブルのシース材料として使用することもできる。

【0120】

また、本実施例では、中心導体を単線として説明したが、これに限られるものではなく、複数の単線を撚り合わせた撚り線構造であってもよく、複数の単線を単に寄せ集めた構

50

造であってもよい。

【0121】

また、本実施例では中心導体の材質として軟銅線を使用した但是这に限定されるものではなく、硬銅線または銅合金線（たとえば、Cu-Sn合金線、Cu-Ag合金線、Cu-Sn-In合金線）であってもよい。

【0122】

また、本実施例では、中心導体のめっきの材質を錫としたが、これに限定されるものではなく、Pb-Sn合金、Sn-Ag-Cu合金、Sn-Ag-Cu-P合金、Sn-Cu-P合金、Sn-Cu合金、Sn-Bi合金なども使用することができる。

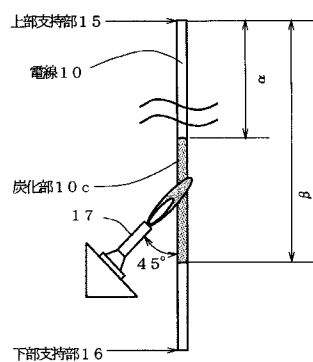
【符号の説明】

10

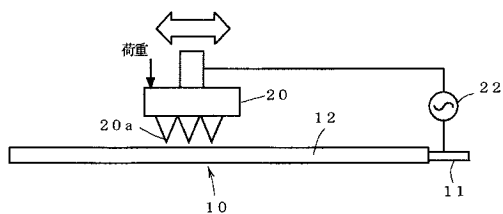
【0123】

- 10 電線
- 11 導体
- 12 絶縁体
- 17 バーナ
- 20 摩耗試験機

【図1】



【図2】



フロントページの続き

- (72)発明者 穴戸 克久
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内
- (72)発明者 鈴木 明
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内
- (72)発明者 鈴木 卓也
東京都千代田区外神田四丁目14番1号 日立電線株式会社内

審査官 藤井 勲

- (56)参考文献 特開平11-092638 (JP, A)
特開2000-239439 (JP, A)
特開2001-001362 (JP, A)
特開2002-249654 (JP, A)
特開2002-358837 (JP, A)
特開2007-045952 (JP, A)
特開2007-291336 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08L 67/00 - 67/08
H01B 7/30 - 7/36